

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10310430 A**(43) Date of publication of application: **24 . 11 . 98**

(51) Int. Cl.

**C01G 51/00**  
**// H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/58**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **10074873**(22) Date of filing: **09 . 03 . 98**(30) Priority: **10 . 03 . 97 JP 09 72686**(71) Applicant: **TODA KOGYO CORP**

(72) Inventor: **NAKAMURA TATSUYA**  
**SUGANO RIYOUJI**  
**TAKANO MIKIO**

(54) **PRODUCTION OF LITHIUM COBALT OXIDE**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the lithium cobalt oxide high in electromotive force and having the layer halite crystal structure appropriate as the positive electrode active material of a lithium cell capable of being increased in energy density by allowing cobalt oxyhydroxide to react with a lithium compd. in the presence of alcohol.

**SOLUTION:** The cobalt oxyhydroxide (CoO(OH)) is obtained by heating the suspension of cobalt (II)

hydroxide in water at 50-100°C and blowing air into the suspension. A lithium compd. (e.g. lithium oxide) and cobalt oxyhydroxide are mixed in 1.0-3.0 ratio of Li/Co. In the reaction, 10-200 g of the mixture of cobalt oxyhydroxide and the lithium compd. is added to one liter of an alcohol (having a b.p. higher than the heating temp. of the suspension) and heated at 60-200°C for 5-50 hr. The formed lithium cobalt oxide is annealed at 200-500°C in an oxidizing atmosphere for 30 min to 2 hr.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310430

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

C 0 1 G 51/00  
// H 0 1 M 4/02  
4/04  
4/58  
10/40

C 0 1 G 51/00 A  
H 0 1 M 4/02 C  
4/04 A  
4/58  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-74873

(22) 出願日 平成10年(1998)3月9日

(31) 優先権主張番号 特願平9-72686

(32) 優先日 平9(1997)3月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 中村 龍哉

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号

戸田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 菅野 了次

兵庫県神戸市東灘区向洋町中5丁目1番地  
522-113

(72) 発明者 高野 幹夫

京都府京都市右京区太秦安井東裏町17番地

(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 リチウムコバルト酸化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粉砕を必要とするような500℃以上の高温で焼成することなく、リチウム電池の正極活物質として好適な層状岩塩型結晶構造を有し、式： $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) で示されるリチウムコバルト酸化物の製造方法を提供する。

【解決手段】 オキシ水酸化コバルトとリチウム化合物とをアルコールの存在下に反応することを特徴とするリチウムコバルト酸化物の製造方法。

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキシ水酸化コバルトとリチウム化合物とをアルコールの存在下に反応することを特徴とするリチウムコバルト酸化物の製造方法。

【請求項2】 オキシ水酸化コバルトとリチウム化合物との反応がアルコール懸濁液中で行なわれ、その温度が50℃以上かつ使用するアルコールの沸点以下である請求項1に記載の製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムコバルト酸化物の製造方法に関するものであり、詳しくは、リチウム電池の正極活物質用材料として好適である、式： $Li_xCoO_2$  ( $0 < x < 1$ ) で示されるリチウムコバルト酸化物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピューター、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴って、小型電池の需要が増大している。特に、リチウムは、原子量が小さいがイオン化エネルギーが大きい物質である。そのため、リチウム電池は、起電力が高く且つ高エネルギー密度を得ることの出来る電池として着目されている。リチウム電池に使用される正極活物質として、より高い起電力と高エネルギー密度化を得るために、4V程度の高電圧を発生させることが可能な、式： $Li_xCoO_2$  ( $0 < x < 1$ ) で示されるリチウムコバルト酸化物の開発が行われている。

【0003】これらのリチウムコバルト酸化物は、コバルト酸化物とリチウム化合物との混合粉体を500℃以上の高温で焼成することにより得られる（米国特許第4,302,518号明細書）。高温で焼成することによって得られたリチウムコバルト酸化物は、次の様な欠点がある。すなわち、電池の電極は、電極材料用粉末とバインダーとの混合物を基板上に塗布して得られる。このため、電極材料用粉末は、バインダーに対して分散性の良いことが要求されるが、上記のリチウムコバルト酸化物粉末は、粒子間が焼結しているため、分散性が良好ではない。

【0004】また、リチウムコバルト酸化物を製造する他の方法としては、コバルト酸化物とリチウム化合物との混合粉体を400～500℃の低温で焼成する方法である。この場合、得られたリチウムコバルト酸化物は、不規則配列の正方晶層状岩塩型結晶構造とスピネル構造の中間的なイオン分布をもつ結晶構造を有するため、正極活物質として使用した際にリチウム電池の容量が低く実用的な性能を示さない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、粉碎を必要とするような500℃以上の高温で焼成することなく、リチ

ウム電池の正極活物質として好適な層状岩塩型結晶構造を有し、式： $Li_xCoO_2$  ( $0 < x < 1$ ) で示されるリチウムコバルト酸化物の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、オキシ水酸化コバルトとリチウム化合物とをアルコールの存在下に反応することを特徴とするリチウムコバルト酸化物の製造方法に存する。

## 10 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の方法を詳細に説明する。本発明で使用するオキシ水酸化コバルト ( $CoO(OH)$ ) の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法が採用される。例えば、50～100℃に加熱しながら、コバルト (II) 水酸化物の水懸濁液中に空気を吹き込む方法を採用することが出来る。

【0008】リチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム2水塩等が使用できる。

20 【0009】リチウム化合物とオキシ水酸化コバルトとの混合割合は、リチウムとコバルトのモル比 ( $Li/Co$ ) で通常1.0以上、好ましくは1.0～3.0である。リチウムとコバルトのモル比が1.0未満の場合は、出発物質であるオキシ水酸化コバルトが残存するため、良好な電極活性、すなわち、リチウムイオン導電性を有する電解液中での良好な電気化学的活性を得ることが困難なことがある。リチウム化合物量が化学量論組成を大きく超える場合は、本発明のリチウムコバルト酸化物と共に、未反応のリチウム化合物がそのまま残存する。しかしながら、残存したリチウム化合物はアルコールで簡単に洗浄・除去できる。

30 【0010】本発明において、オキシ水酸化コバルトとリチウム化合物との反応は、アルコールの存在下に行う必要があり、通常、懸濁液中で行なわれる。懸濁液の加熱温度は、50℃以上かつ使用するアルコールの沸点以下の範囲から選択するのが好ましい。50℃未満の場合は、反応速度が遅くなり、また、使用するアルコールの沸点を超える場合は、オートクレーブの様な特殊な圧力容器が必要となり工業的でない。アルコール懸濁液の加熱温度は60～200℃が好ましい。従って、アルコールの沸点を考慮して、加熱温度よりも高い沸点を有するアルコールを懸濁液の溶媒として選択する必要がある。その反応時間は、通常5～50時間、好ましくは10～30時間である。

40 【0011】アルコール懸濁液中のオキシ水酸化コバルトとリチウム化合物から成る混合粉末の濃度は、1リットルのアルコールに対して通常10～200g、好ましくは20～100gである。

50 【0012】溶媒として使用するアルコールは、常温で液体状であれば特に制限されるものではない。例えば、

メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、アリルアルコール等の脂肪族アルコール、シクロペンタノール等の脂環式アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、5-ペンタジオール等のグリコール、2-エトキシエチルアルコール等のアルコキシ置換脂肪族アルコールが挙げられる。

【0013】本発明で使用されるアルコールは、経済性、操作性等を考慮すると、懸濁液の加熱温度よりも高い沸点を有するアルコールである。例えば、懸濁液の加熱温度が70℃程度の場合は、エチルアルコールの使用が好ましく、懸濁液の加熱温度が100℃程度の場合は、ブチルアルコールの使用が好ましく、懸濁液の加熱温度が120℃程度の場合は、ヘキシルアルコールおよび2-エトキシエチルアルコールの使用が好ましく、懸濁液の加熱温度が150℃程度の場合は、オクチルアルコールおよびエチレングリコールの使用が好ましい。

【0014】更に、生成したリチウムコバルト酸化物は、酸性性雰囲気中、例えば、空気または酸素ガス中で通常200℃以上で500℃未満、好ましくは300℃以上で500℃未満の温度で通常30分から2時間、好ましくは30分から1時間アニール処理を行ってもよい。

【0015】上述の方法によるリチウムコバルト酸化物は、オキシ水酸化コバルトの構造中に含有されるプロトンとリチウムイオンとのイオン交換反応により得られるため、その組成は $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ) であり、その粒子サイズはコバルト原料であるオキシ水酸化コバルト粉末の粒子サイズと実質的に同じであり、その平均粒径は0.01~1.0 $\mu\text{m}$ 程度である。

【0016】また、本発明の方法によって得られたリチウムコバルト酸化物は、500℃以上の高温での焼成によって合成されていないため、粉碎を必要としない。その結果、正極活物質用材料としての使用に際して、バインダーに対する分散性が優れている。更に、リチウム電池の正極活物質として好適な層状岩塩型結晶構造を有しているため、リチウム電池の正極活物質として好適である。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0018】反応生成物粉末の同定および結晶構造は、\*

\* X線回折法（理学電機（株）製、マンガンフィルターで濾波された鉄の $\text{K}\alpha$ 線、加速電圧40kV、電流20mA）で測定した。

#### 【0019】実施例1

オキシ水酸化コバルト粉末12.4gと水酸化リチウム3.88g ( $\text{Li}/\text{Co}=1.2$ ) とをエチルアルコール300mlに添加し、攪拌しながら70℃に加熱して10時間反応した。懸濁液を濾別した後、固形反応生成物をエチルアルコールにて洗浄した。次いで、減圧下室温にて1日間乾燥させた後、空气中で400℃の温度で1時間アニール処理をし、黒色粉末を得た。X線回折による測定結果、得られた黒色粉末は、層状岩塩型の構造を有し、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $x=0.95$ ) で示されるリチウムコバルト酸化物粉末であった。その平均粒径は0.15 $\mu\text{m}$ あった。

【0020】<電気化学特性評価法>次いで、得られたリチウムコバルト酸化物の電極活物質としての電気化学特性をポテンシャルスイープ法により評価した。まず、得られたリチウムコバルト酸化物、バインダーとしてのポリ4フッ化エチレン、導電材としてのケッチェンブラックを各々10重量%混合した後、混合物0.5gを集電体としてのニッケルメッシュに充填して正極電極とした。

【0021】金属リチウム箔をステンレス鋼メッシュに充填して負極電極とした。参照電極としてはリチウム金属を使用した。炭酸プロピレン及びジメトキシエタンの混合溶媒（容量積比：1/1）に過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ ) を1Mの濃度で溶解した溶液を電解質として使用した。

【0022】上述の測定用正極電極、負極電極、参照電極を前記電解質中に浸漬し、電気化学測定セルを形成した。当該電気化学測定セルを用い、金属リチウム電極基準で3.0~4.2Vの電位で、電流0.5mA/cm<sup>2</sup>にて充放電曲線を調べた。リチウムコバルト酸化物の電気化学的活性の指標としての充放電の電気容量は124mAh/gであった。

#### 【0023】実施例2~5

オキシ水酸化コバルト粉末とリチウム化合物粉末との混合割合（モル比）及び使用するアルコールの種類、加熱温度、アニール処理の有無および条件を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてリチウムコバルト酸化物粉末を製造した。反応生成条件及び得られた反応生成物の特性を表1および表2に示す。

【0024】

【表1】

	リチウム化合物	$\text{Li}/\text{Co}$ モル比	アルコール
実施例1	水酸化リチウム	1.2	エチルアルコール
実施例2	水酸化リチウム	1.4	エチルアルコール

5			6
実施例3	水酸化リチウム	1. 0	エチルアルコール
実施例4	水酸化リチウム	1. 2	n-ブチルアルコール
実施例5	水酸化リチウム	1. 4	2-エトキシエチル アルコール

【0025】

【表2】

	加熱温度 (°C)	アニール処理	充放電電気容量 (mAh/g)
実施例1	70	温度: 400°C 時間: 1時間	124
実施例2	70	温度: 300°C 時間: 1.5時間	115
実施例3	70	無	110
実施例4	100	温度: 500°C 時間: 30分間	136
実施例5	130	温度: 300°C 時間: 45分間	112

【0026】 X線回折より実施例2～5で得られたリチウムコバルト酸化物は、いずれも層状岩塩型の構造を有することが認められた。実施例2～5で得られたリチウムコバルト酸化物を用いた場合の充放電の電気容量も大きな値を示しており、より高い電気化学的活性を示すリチウムコバルト酸化物が得られる。

【0027】

\* 【発明の効果】 本発明の方法によって得られたリチウムコバルト酸化物は、起電力が高く且つ高エネルギー密度化が可能なリチウム電池の正極活物質として好適である。また、本発明の方法によれば、粉碎を必要とする様な500°C以上の高温で焼成することなく、リチウム電池の正極活物質として好適な層状岩塩型結晶構造を有するリチウムコバルト酸化物を得ることが出来る。